

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
 US Department of Commerce  
 United States Patent and Trademark  
 Office, PCT  
 2011 South Clark Place Room  
 CP2/5C24  
 Arlington, VA 22202  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 09 April 2001 (09.04.01)	
International application No. PCT/EP00/06749	Applicant's or agent's file reference M/40010-PCT
International filing date (day/month/year) 14 July 2000 (14.07.00)	Priority date (day/month/year) 15 July 1999 (15.07.99)
Applicant HUGO, Randolph et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

13 February 2001 (13.02.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Nestor Santesso
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38



THE FOLLOWING IS THE ENGLISH TRANSLATION OF THE  
ANNEXES TO THE INTERNATIONAL PRELIMINARY  
EXAMINATION REPORT : AMENDED SHEETS (Pages 16 and 17).

1. Introduction

2. Methodology

3. Results

4. Discussion

5. Conclusion

6. References

7. Appendix

8. Acknowledgments

9. Author Biographies

10. Contact Information

10/019313  
Translation  
0500

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

#6  
BT  
S-17-0  
RECEIVED  
MAY 15 2002  
TC 1700

Applicant's or agent's file reference M/40010-PCT	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/06749	International filing date (day/month/year) 14 July 2000 (14.07.00)	Priority date (day/month/year) 15 July 1999 (15.07.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B01D 53/14		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 10 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 2 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☒ Priority
- III ☒ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☐ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☒ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

MAILED  
APR 15 2002  
GROUP 1700

RECEIVED  
APR 17 2002  
TC 1700

Date of submission of the demand 13 February 2001 (13.02.01)	Date of completion of this report 15 October 2001 (15.10.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



## PCT/EP00/06749

1. This report has been drawn on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):

- ☒ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-15, as originally filed,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☒ the claims, Nos. \_\_\_\_\_, as originally filed,  
Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
Nos. 1-10, filed with the letter of 23 July 2001 (23.07.2001)  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☒ the drawings, sheets/fig 1/1, as originally filed,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

☐ the description, pages \_\_\_\_\_

☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_

☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

## Form PCT/IPEA/409 (Box I) (January 1994)



1. The first part of the document is a list of names and addresses. The names are written in a cursive script, and the addresses are written in a more formal, printed style. The list is organized into two columns, with names on the left and addresses on the right.

2. The second part of the document is a list of names and addresses. The names are written in a cursive script, and the addresses are written in a more formal, printed style. The list is organized into two columns, with names on the left and addresses on the right.

3.

4.

5.

6.

7.

8.

9.

10.

11.

12.

13.

14.

15.

16.

17.

18.

19.

20.

21.

22.

23.

24.

25.

26.

27.

28.

29.

30.

31.

32.

33.

34.

35.

36.

37.

38.

39.

40.

41.

42.

43.

44.

45.

46.

47.

48.

49.

50.

51.

52.

53.

54.

55.

56.

57.

58.

59.

60.

61.

62.

63.

64.

65.

66.

67.

68.

69.

70.

71.

72.

73.

74.

75.

76.

77.

78.

79.

80.

81.

82.

83.

84.

85.

86.

87.

88.

89.

90.

91.

92.

93.

94.

95.

96.

97.

98.

99.

100.

101.

102.

103.

104.

105.

106.

107.

108.

109.

110.

111.

112.

113.

114.

115.

116.

117.

118.

119.

120.

121.

122.

123.

124.

125.

126.

127.

128.

129.

130.

131.

132.

133.

134.

135.

136.

137.

138.

139.

140.

141.

142.

143.

144.

145.

146.

147.

148.

149.

150.

151.

152.

153.

154.

155.

156.

157.

158.

159.

160.

161.

162.

163.

164.

165.

166.

167.

168.

169.

170.

171.

172.

173.

174.

175.

176.

177.

178.

179.

180.

181.

182.

183.

184.

185.

186.

187.

188.

189.

190.

191.

192.

193.

194.

195.

196.

197.

198.

199.

200.

201.

202.

203.

204.

205.

206.

207.

208.

209.

210.

211.

212.

213.

214.

215.

216.

217.

218.

219.

220.

221.

222.

223.

224.

225.

226.

227.

228.

229.

230.

231.

232.

233.

234.

235.

236.

237.

238.

239.

240.

241.

242.

243.

244.

245.

246.

247.

248.

249.

250.

251.

252.

253.

254.

255.

256.

257.

258.

259.

260.

261.

262.

263.

264.

265.

266.

267.

268.

269.

270.

271.

272.

273.

274.

275.

276.

277.

278.

279.

280.

281.

282.

283.

284.

285.

286.

287.

288.

289.

290.

291.

292.

293.

294.

295.

296.

297.

298.

299.

300.

301.

302.

303.

304.

305.

306.

307.

308.

309.

310.

311.

312.

313.

314.

315.

316.

317.

318.

319.

320.

321.

322.

323.

324.

325.

326.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/06749

II. Priority

1. ☐ This report has been established as if no priority had been claimed due to the fact that the priority claim was not filed within the prescribed time limit the requested:

☐ copy of the earlier application whose priority has been claimed.

☐ translation of the earlier application whose priority has been claimed.

2. ☒ This report has been established as if no priority had been claimed due to the fact that the priority claim was found invalid.

Thus for the purposes of this report, the international filing date indicated above is considered to be the relevant date.

3. Additional observations, if necessary:

See supplemental sheet



Handwritten text or signature, possibly "H. H. H." or similar, located in the lower right quadrant of the page.

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/06749

## III. Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability

The questions whether the claimed invention appears to be novel, to involve an inventive step (to be non obvious), or to be industrially applicable have not been examined in respect of:

☒ the entire international application.

☐ claims Nos. \_\_\_\_\_

because:

☒ the said international application, or the said claims Nos. 7-10  
relate to the following subject matter which does not require an international preliminary examination (*specify*):

☒ the description, claims or drawings (*indicate particular elements below*) or said claims Nos. 1-6  
are so unclear that no meaningful opinion could be formed (*specify*):

☐ the claims, or said claims Nos. \_\_\_\_\_ are so inadequately supported  
by the description that no meaningful opinion could be formed.

☐ no international search report has been established for said claims Nos. \_\_\_\_\_



**I. Basis of the report**

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments):*

1. The applicant has filed new Claims 1-10 in which various amendments have been carried out.
  - 1.1. The majority of these amendments clearly have a basis in the originally filed documents [Claims 1, 2, 5 and 7 and page 6, lines 27-32] (PCT Article 34(2)(b)).
  - 1.2. The definition of the alkanolamine in Claim 1 has been restricted to "tertiary aliphatic alkanolamines with up to 12 C atoms" (originally: "aliphatic alkanolamines with 2-12 C atoms").

Since the restriction to tertiary aliphatic alkanolamines implicitly implies at least 3 C atoms, the restriction to "up to 12" appears to be correct (PCT Article 34(2)(b)). Tertiary alkanolamines were originally indicated in Claim 5.
  - 1.3. Part of Claim 7 has also been included in Claim 1. According to the original Claim 7, 0-20 wt.% of a primary or secondary amine was to be used as an activator. This feature has been amended in the new Claim 1 to "up to 20 wt.%".

Clearly, the applicant is of the view that as a result the concomitant use of a primary or secondary amine was necessary.

Should the original Claim 7 serve as a basis, however, this cannot be accepted. Either "up to



**I. Basis of the report**

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

20" implies the same as "0-20" and the feature remains optional, and thus superfluous and misleading (PCT Article 6) or there does not appear to be a clear basis for the amendment (PCT Article 34(2)(b)). This applies analogously to the present Claim 5. However, the original Claim 10 could perhaps serve as a basis (PCT Article 34(2)(b)). Since "up to 20 wt.%" does not provide a clear delimitation for the bottom range (PCT Article 6), for the purpose of this examination report it has been interpreted as 0-20 wt.%.

2. The new Claim 7 is based on the original Claims 8 and 9. There is the disclaimer that the mixture is free from monovalent and/or multivalent alcohols. This disclaimer has been introduced so as to avoid a fortuitous overlap with D5.

- 2.1. Nevertheless, even without the disclaimer, Claim 7 appears to represent a new selection from D5. Consequently, the disclaimer is inadmissible (PCT Article 34(2)(b), PCT Rule 66.2(iii), PCT Rule 70.12).

- 2.2. For the aforementioned reason, an opinion has not been expressed regarding Claims 7-10 (PCT Rule 70.2(c)).





INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.  
PCT/EP 00/06749

**Supplemental Box**

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: BOX II

1. See Box VI. The examiner has assumed that the priority is valid.



**Supplemental Box**

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: Box III

Reference is made to the following documents:

- D1: US-A-4 853 012 (BATTEUX JACQUES ET AL.) 1 August 1989 (1989-08-01)
- D2: US-A-5 705 090 (GARLAND PAUL ET AL.) 6 January 1998 (1998-01-06)
- D3: DE-A-37 17 556 (SNAM PROGETTI) 17 December 1987 (1987-12-17)
- D4: US-A-4 840 777 (FAUCHER JOSEPH A.) 20 June 1989 (1989-06-20)
- D5: WO-A-00/00271 (GROSSMANN CHRISTOPH; BASF AG (DE); ASPRION NORBERT (DE); KOLASSA D) 6 January 2000 (2000-01-06).

1. Since essential features of Claim 1 are unclear or lacking in the claim (PCT Article 6, PCT Rule 6.3) and since the claim clearly has not been drafted in a sufficiently concise manner (PCT Article 6), it is not possible to establish a meaningful expert opinion regarding novelty and inventive step.

1.1. D3 describes, for example, the selective removal of sulphur compounds from CO<sub>2</sub>-containing gases. The wash solution as per D3 consists of tertiary amines such as methyldiethanolamine and/or sterically hindered primary or secondary amines; see Claim 1; column 3, lines 41-42. According to D3, amine mixtures can also be used; see column 4, line 4.

1.2. Even if the concomitant use of the activator were not to be regarded as optional - see Box I, point



**Supplemental Box**

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: Box III

1.3 - Claim 1 apparently differs from D3 only by the (desired) "substantially entire" removal of CO<sub>2</sub> and possibly by the use of an "excess" of wash solution.

1.3. Since these essential features are considered to be unclear - see Box VIII - novelty and inventive step cannot be clearly established.

2. The following considerations regarding the additional cited prior art have been indicated for completeness:

2.1. The additional documents D1, D2 and D4 also disclose processes for removing acid gas constituents such as, for example, mercaptan, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S using aliphatic alkanolamines with up to 12 C atoms.

2.2. Only document D2 explicitly describes the use of tertiary alcoholamines in combination with secondary alkanolamines; see, for example, column 3, lines 50-61.

2.3. The invention therefore differs from D2 principally by the non-use of alkyl ethers of polyethylene glycol. The use of (all) such "physical solvents" is fraught with disadvantages according to the invention; see page 5, lines 4-10.



**Supplemental Box**

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: Box III

- 2.4. Since as per D2 the use of alkyl ethers of polyethylene glycol is an essential feature and since the process as per D3 (apparently) does not remove CO<sub>2</sub> and therefore rather leads away from the invention, an inventive step could also possibly be acknowledged for claims which have been delimited clearly and correctly.





**Supplemental Box**

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: Box VI

D5 has an earlier filing and priority date than the present application, but was published after the priority date of the present application.

D5 has also been addressed by the applicant and appears to present essential features of the present invention; see Claim 1; page 5, line 30 to page 6, line 7. Nevertheless, the applicant delimited the claims over D5 and the document therefore does not appear to be of relevance for the present examination.



**VII. Certain defects in the international application**

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

1. Contrary to the requirements of PCT Rule 5.1(a)(iii), the description has not been brought into line with the claims.



## VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

1. Claim 1 does not meet the requirements of PCT Article 6 since the subject matter for which protection is sought has not been clearly defined. An attempt is made in the claim to define the subject matter by the result to be achieved ("...supplies such a quantity of washing solvent that in terms of the acid gases to be removed it contains an excess of the aliphatic alkanolamine and at least CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S are substantially entirely removed ..."); however, only the problem to be solved is indicated. It would appear necessary in order to remove this defect to include in the claim the technical features necessary for achieving this result.
- 1.2. Moreover, it is not clear *per se* (PCT Article 6) how the indicated "excess" should be calculated (PCT Article 5). In particular, according to the description, it does not appear to be stoichiometric in terms of CO<sub>2</sub> and/or H<sub>2</sub>S (if at all present); see page 8, lines 5-8. See also point 1.4 below (PCT Articles 5 and 6).
- 1.3. It is also not clear (PCT Article 6) how much CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S needs to be removed from the stream of fluid since "substantially entirely" does not represent a clear delimitation. In the description - see page 8, lines 30-36 - it appears to concern merely approximately a 95% reduction.
- 1.4. Therefore, Claim 1 is also to be regarded as unclear (PCT Article 6) since the presence of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S in



## VIII. Certain observations on the international application

the stream of fluid appears to be only optional ("... and additional acid gases, in particular CO<sub>2</sub> and/or H<sub>2</sub>S").

- 1.5. D3 describes the selective removal of acid compounds from CO<sub>2</sub>-containing gases by means of wash solutions which can consist of tertiary amines and/or other sterically hindered primary/secondary amines; see the "abstract" and column 4, line 7. Since the broad definition of the wash solution as per Claim 1 also encompasses wash solutions as per D3, it is not clear (PCT Article 6) which feature as per the invention is responsible for the removal of CO<sub>2</sub>. Claim 1 therefore appears to lack essential features (PCT Rule 6.3).
2. It is not clear from Claim 3 (PCT Article 6) what can (or cannot) be regarded as a "physical solvent" for mercaptans.

RECEIVED  
APR 16 2002  
OIPF/JCWS



# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

REC'D 17 OCT 2001

WIPO PCT



T16

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts M/40010-PCT	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/06749	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 14/07/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 15/07/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK B01D53/14		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 10 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.  
☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).  
Diese Anlagen umfassen insgesamt 2 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☒ Priorität
- III ☒ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☐ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☒ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 13/02/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 15.10.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Nissen, V Tel. Nr. +49 89 2399 8619 



# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/06749

## I. Grundlag des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):  
**Beschreibung, Seiten:**

1-15                      ursprüngliche Fassung

### Patentansprüche, Nr.:

1-10                      eingegangen am                      24/07/2001    mit Schreiben vom    23/07/2001

### Zeichnungen, Blätter:

1/1                      ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
  - ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
  - ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).
3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:
- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
  - ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
  - ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
  - ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
  - ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
  - ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.
4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:



# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/06749

- ☐ Beschreibung,      Seiten:  
☐ Ansprüche,      Nr.:  
☐ Zeichnungen,      Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

## II. Priorität

1. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung der beanspruchten Priorität erstellt worden, da folgende angeforderte Unterlagen nicht innerhalb der vorgeschriebenen Frist eingereicht wurden:
- ☐ Abschrift der früheren Anmeldung, deren Priorität beansprucht worden ist.
  - ☐ Übersetzung der früheren Anmeldung, deren Priorität beansprucht worden ist.

2. ☒ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung der beanspruchten Priorität erstellt worden, da sich der Prioritätsanspruch als ungültig herausgestellt hat.

Für die Zwecke dieses Berichts gilt daher das obengenannte internationale Anmeldedatum als das maßgebliche Datum.

3. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:  
**siehe Beiblatt**

## III. Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit

1. Folgende Teile der Anmeldung wurden nicht daraufhin geprüft, ob die beanspruchte Erfindung als neu, auf erfinderischer Tätigkeit beruhend (nicht offensichtlich) und gewerblich anwendbar anzusehen ist:
- ☒ die gesamte internationale Anmeldung.
  - ☐ Ansprüche Nr. .

Begründung:

- ☒ Die gesamte internationale Anmeldung, bzw. die obengenannten Ansprüche Nr. 7-10 beziehen sich auf den nachstehenden Gegenstand, für den keine internationale vorläufige Prüfung durchgeführt werden braucht (*genaue Angaben*):  
**siehe Beiblatt**
- ☒ Die Beschreibung, die Ansprüche oder die Zeichnungen (*machen Sie hierzu nachstehend genaue Angaben*)



## INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/06749

oder die obengenannten Ansprüche Nr. 1-6 sind so unklar, daß kein sinnvolles Gutachten erstellt werden konnte (*genaue Angaben*):  
siehe Beiblatt

- ☐ Die Ansprüche bzw. die obengenannten Ansprüche Nr. sind so unzureichend durch die Beschreibung gestützt, daß kein sinnvolles Gutachten erstellt werden konnte.
- ☐ Für die obengenannten Ansprüche Nr. wurde kein internationaler Recherchenbericht erstellt.
- 2. Eine sinnvolle internationale vorläufige Prüfung kann nicht durchgeführt werden, weil das Protokoll der Nukleotid- und/oder Aminosäuresequenzen nicht dem in Anlage C der Verwaltungsvorschriften vorgeschriebenen Standard entspricht:
  - ☐ Die schriftliche Form wurde nicht eingereicht bzw. entspricht nicht dem Standard.
  - ☐ Die computerlesbare Form wurde nicht eingereicht bzw. entspricht nicht dem Standard.

### VI. Bestimmte angeführte Unterlagen

1. Bestimmte veröffentlichte Unterlagen (Regel 70.10)

und / oder

2. Nicht-schriftliche Offenbarungen (Regel 70.9)

siehe Beiblatt

### VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:  
siehe Beiblatt

### VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:  
siehe Beiblatt





**Zu Punkt I      Grundlage des Berichts**

1.            Die Anmelderin hat neue Ansprüche 1-10 eingereicht, in den verschiedenen Änderungen vorgenommen wurden.

1.1          Die meisten dieser Änderungen haben offensichtlich ihre Basis in den ursprünglich eingereichten Dokumenten [Ansprüche 1, 2, 5 und 7 + Seite 6, Zeilen 27-32] (Art. 34(2)(b) PCT).

1.2          Im Anspruch 1 wurde die Definition des Alkanolamins auf "tertiäre aliphatische Alkanolamine mit bis zu 12 C-Atomen" beschränkt (Ursprünglich: "aliphatische Alkanolamine mit 2-12 C-Atomen").

Da die Einschränkung auf tertiäre aliphatische Alkanolamine implizit mindestens 3 C-Atome bedeutet, scheint die Begrenzung auf "bis zu 12" in Ordnung zu sein (Art. 34(2)(b) PCT). Tertiäre Alkanolamine wurden ursprünglich im Anspruch 5 genannt.

1.3          In Anspruch 1 wurde auch ein Teil des Anspruchs 7 aufgenommen. Gemäß ursprünglichen Anspruch 7 war 0-20 Gew.% eines primären oder sekundären Amins als Aktivator zu verwenden. Dieses Merkmal ist im neuen Anspruch 1 auf "bis zu 20 Gew.%" geändert worden.

Offenbar ist die Anmelderin der Meinung, daß dadurch die Mitverwendung von einem primären oder sekundären Amin zwangsläufig wurde.

Falls der ursprüngliche Anspruch 7 als Basis dienen soll, kann dieses aber nicht akzeptiert werden. Entweder heißt "bis zu 20" dasselbe wie "0-20" und das Merkmal bleibt fakultativ und so überflüssig bzw. verwirrend (Art. 6 PCT), oder es scheint keine klare Basis für die Änderung vorhanden zu sein (Art. 34(2)(b) PCT). Das gilt so auch für den gegenwärtigen Anspruch 5. Allerdings könnte der ursprüngliche Anspruch 10 vielleicht als Basis angesehen werden (Art. 34(2)(b) PCT).



Da "bis zu 20 Gew.%" keine klare Abgrenzung nach unten bietet (Art. 6 PCT), wurde es für diesen Prüfungsbericht als 0-20 Gew.% interpretiert.

2. Der neue Anspruch 7 basiert auf den ursprünglichen Ansprüchen 8 und 9. Dazu kommt die Ausschlußklausel, daß das Gemisch frei von ein- und/oder mehrwertigen Alkoholen ist. Diese Ausschlußklausel wurde eingeführt um eine zufällige Überlappung mit D5 zu beseitigen.
- 2.1 Allerdings scheint Anspruch 7 auch ohne die Klausel eine aus D5 neue Auswahl darzustellen. Daher ist die Ausschlußklausel nicht gewährbar (Art. 34(2)(b), R. 66.2(iii), R.70.12 PCT).
- 2.2 Aus diesem Grund wurde zu den Ansprüchen 7-10 keine Stellung genommen (R. 70.2(c) PCT).

**Zu Punkt VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung**

1. Der Anspruch 1 entspricht nicht den Erfordernissen des Artikels 6 PCT, da der Gegenstand des Schutzbegehrens nicht klar definiert ist. In dem Anspruch wird versucht, den Gegenstand durch das zu erreichende Ergebnis zu definieren ("... eine solche Menge der Waschflüssigkeit zuführt, daß sie bezogen auf die zu entfernenden sauren Gase einen Überschuß der aliphatischen Alkanolamins enthält und zumindest CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S im wesentlichen vollständig ... entfernt werden"); damit wird aber lediglich die zu lösende Aufgabe angegeben. Zur Beseitigung dieses Mangels erscheint es erforderlich, die für die Erzielung dieses Ergebnisses notwendigen technischen Merkmale in den Anspruch aufzunehmen.
- 1.2 Es ist ferner an sich nicht klar (Art. 6 PCT), wie genannter "Überschuß" berechnet werden soll (Art. 5 PCT). Insbesondere scheint es aus der Beschreibung nicht stöchiometrisch im Bezug auf CO<sub>2</sub> und/oder H<sub>2</sub>S (falls überhaupt vorhanden) zu sein [Seite 8, Zeilen 5-8]. Siehe auch Punkt 1.4 unten (Art. 5 und 6 PCT).



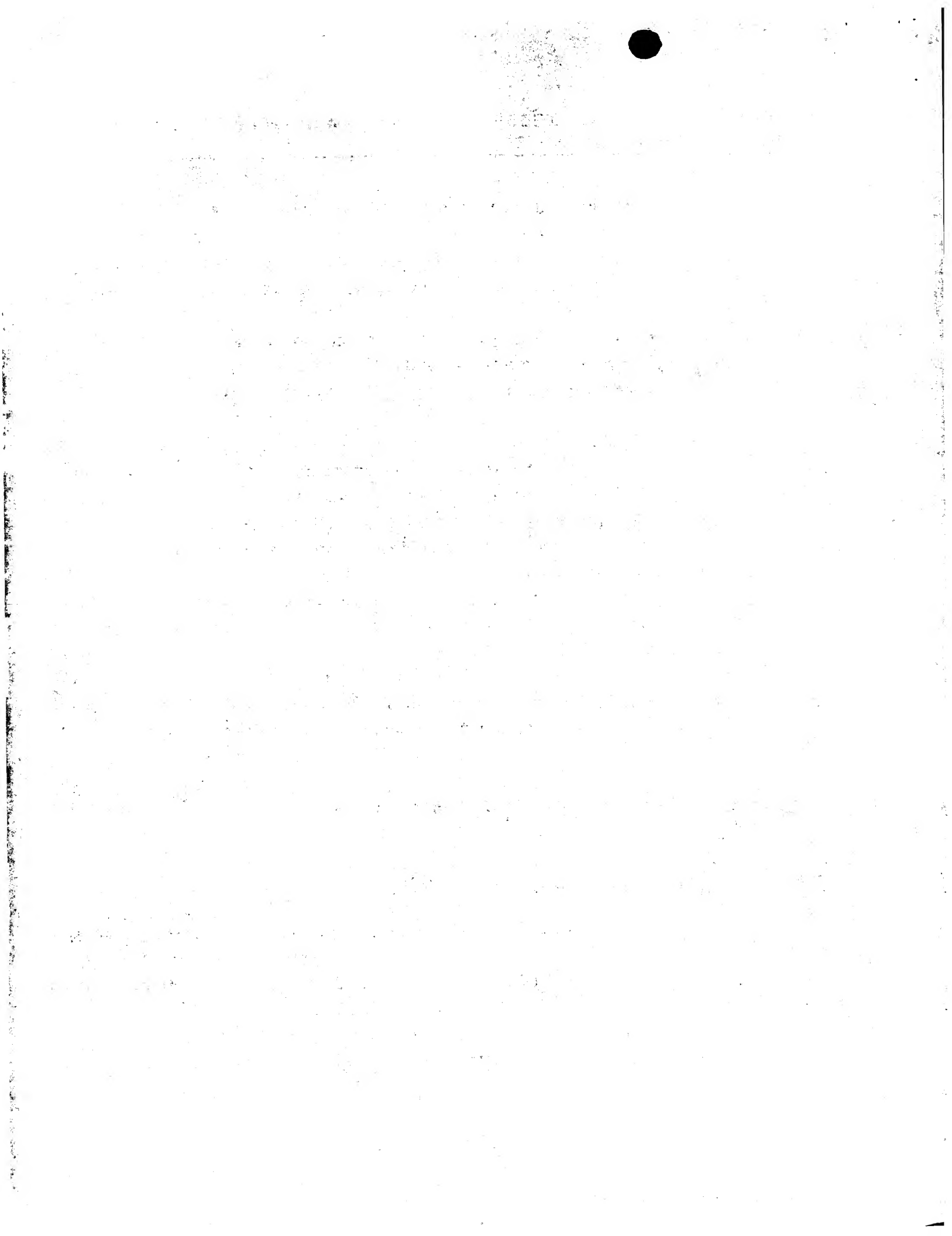
- 1.3 Es ist auch nicht klar (Art. 6 PCT), wieviel CO<sub>2</sub> bzw. H<sub>2</sub>S aus dem Fluidstrom entfernt werden muß, da "im wesentlichen vollständig" keine klare Abgrenzung darstellt. Aus der Beschreibung [Seite 8, Zeilen 30-36] scheint es sich lediglich um eine ca. 95 %ige Reduzierung zu handeln.
- 1.4 Anspruch 1 ist auch deshalb unklar anzusehen (Art. 6 PCT), da CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S im Fluidstrom anscheinend nur fakultativ vorhanden sind ("... und weitere saure Gase, insbesondere CO<sub>2</sub> und/oder H<sub>2</sub>S").
- 1.5 D3 beschreibt die selektive Entfernung von Schwefelverbindungen aus CO<sub>2</sub>-haltigen Gasen mittels Waschlösungen, die aus tertiären Aminen (und/oder anderen sterisch gehinderten primären/skundären Aminen bestehen können [Vide das "Abstract" und Spalte 4, Zeile 7]. Da die breite Definition der Waschlösung gemäß Anspruch 1 auch Waschlösungen gemäß D3 einschließt, ist nicht klar (Art. 6 PCT), welches Merkmal gemäß der Erfindung für die Entfernung von CO<sub>2</sub> verantwortlich ist. Den Anspruch 1 scheint daher wesentliche Merkmale zu fehlen (R. 6.3 PCT).
2. Es ist aus Anspruch 3 nicht klar (Art. 6 PCT), was als "physikalisches Lösungsmittel" für Mercaptane (nicht) angesehen werden kann.

**Zu Punkt VI Bestimmte angeführte Unterlagen**

**Bestimmte veröffentlichte Unterlagen (Regel 70.10)**

Anmelde Nr. Patent Nr.	Veröffentlichungsdatum (Tag/Monat/Jahr)	Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)	Prioritätsdatum (zu Recht beansprucht) (Tag/Monat/Jahr)
D5: WO 00/00271	06 01 2000	23 06 1999	29 06 1998

D5 hat einen früheren Anmelde- und Prioritätstag als die gegenwärtige Anmeldung, ist aber nach dem Prioritätstag der gegenwärtigen Anmeldung veröffentlicht worden.



D5 ist auch von der Anmelderin angemeldet worden und beschreibt wesentliche Merkmale der gegenwärtigen Erfindung darzustellen [Anspruch 1; Seite 5, Zeile 30 - Seite 6, Zeile 7]. Die Anmelderin hat allerdings die Ansprüche gegenüber D5 abgegrenzt und das Dokument scheint daher nicht für die gegenwärtige Prüfung relevant zu sein.

**Zu Punkt II      Priorität**

1. Siehe Sektion VI oben. Die Prüfungsstelle ist davon ausgegangen, dass die Priorität gültig ist.

**Zu Punkt III      Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit**

Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

- D1: US-A-4 853 012 (BATTEUX JACQUES ET AL) 1. August 1989 (1989-08-01)  
D2: US-A-5 705 090 (GARLAND PAUL ET AL) 6. Januar 1998 (1998-01-06)  
D3: DE 37 17 556 A (SNAM PROGETTI) 17. Dezember 1987 (1987-12-17)  
D4: US-A-4 840 777 (FAUCHER JOSEPH A) 20. Juni 1989 (1989-06-20)  
D5: WO 00 00271 A (GROSSMANN CHRISTOPH ;BASF AG (DE); ASPRION NORBERT (DE); KOLASSA D) 6. Januar 2000 (2000-01-06)

1. Da wesentliche Merkmale des Anspruchs 1 unklar sind bzw. im Anspruch fehlen (Art. 6, R. 6.3 PCT), und da der Anspruch offensichtlich nicht ausreichend knapp abgefaßt ist (Art. 6 PCT), ist die Erstellung eines aussagekräftigen Gutachtens über Neuheit und erfinderische Tätigkeit nicht möglich:
  - 1.1 D3 beschreibt z.B. die selektive Entfernung von Schwefelverbindungen aus CO<sub>2</sub>-haltigen Gasen. Die Waschlösung gemäß D3 besteht aus tertiären Aminen wie Methyldiethanolamin (und/oder sterisch gehinderten primären oder sekundären Amine [Anspruch 1; Spalte 3,





Zeilen 41-42]. Gemäß D3 können auch Amingemische verwendet werden [Spalte 4, Zeile 4].

- 1.3 Selbst wenn die Mitverwendung des Aktivators nicht als fakultativ angesehen werden würde (Siehe Sektion I, Punkt 1.3), unterscheidet sich Anspruch 1 von D3 anscheinend lediglich durch die (gewünschte) "im wesentlichen vollständige" Entfernung von CO<sub>2</sub> und möglicherweise durch die Verwendung von einem "Überschuß" der Waschlösung.
- 1.4 Da diese wesentlichen Merkmale als unklar angesehen werden (siehe Sektion VIII oben), ist die Neuheit und erfinderische Tätigkeit nicht eindeutig festzustellen.
2. Für die Vollständigkeit werden folgende Überlegungen bzgl. des weiteren zitierten Stand der Technik angegeben:
  - 2.1 Die weiteren Dokumente D1, D2 und D4 offenbaren auch Verfahren zur Entfernung saurer Gasbestandteile wie z.B. Mercaptan, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S durch aliphatische Alkanolamine mit bis zu 12 C-Atomen.
  - 2.2 Nur das Dokument D2 beschreibt noch explizit die Verwendung von tertiären Alkanolamine in Verbindung mit sekundären Alkanolaminen [Vide z.B. Spalte 3, Zeilen 50-61].
  - 2.3 Die Erfindung unterscheidet sich daher von D2 hauptsächlich durch die Nicht-Verwendung von Alkylethern von Polyethylenglycol. Die Verwendung von (alle) solchen "physikalischen Lösungsmitteln" ist gemäß der Erfindung mit Nachteilen behaftet [Seite 5, Zeilen 4-10].
  - 2.4 Da gemäß D2 die Verwendung von Alkylethern von Polyethylenglycol ein wesentliches Merkmal ist, und da das Verfahren gemäß D3 (anscheinend) kein CO<sub>2</sub> entfernt und daher von der Erfindung in dem Fall eher weggleitet, könnte für klare und korrekt abgegrenzte Ansprüche möglicherweise auch die erfinderische Tätigkeit anerkannt werden.



**Zu Punkt VII Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung**

1. Die Beschreibung steht nicht, wie in Regel 5.1 a) iii) PCT vorgeschrieben, in Einklang mit den Ansprüchen.



## Patentansprüche

1. Verfahren zum Entfernen von Mercaptanen aus einem Mercaptan- und weitere saure Gase, insbesondere  $\text{CO}_2$  und/oder  $\text{H}_2\text{S}$ , enthaltenden Fluidstrom, wobei man  
den Fluidstrom in einer Absorptions- bzw. Extraktionszone mit einer Waschflüssigkeit in innigen Kontakt bringt, die wenigstens ein tertiäres aliphatisches Alkanolamin mit bis zu 12 C-Atomen und ein primäres oder sekundäres Amin in einer Menge von bis zu 20 Gew.-% als Aktivator enthält und frei ist von Alkyl- oder Dialkylethern von Polyethylenglycol, wobei man der Absorptions- bzw. Extraktionszone eine solche Menge der Waschflüssigkeit zuführt, daß sie bezogen auf die zu entfernenden sauren Gase einen Überschuß des aliphatischen Alkanolamins enthält und zumindest  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  im wesentlichen vollständig aus dem Fluidstrom entfernt und Mercaptane abgereichert werden, und  
den weitgehend gereinigten Fluidstrom und die beladene Waschflüssigkeit voneinander trennt und aus der Absorptions- bzw. Extraktionszone abführt.
2. Verfahren gemäß Ansprüche 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Waschflüssigkeit 10 bis 70 Gew.-% des Alkanolamins enthält.
3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Waschflüssigkeit maximal 5 Gew.-% eines physikalischen Lösungsmittels für Mercaptane enthält.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als tertiäres Alkanolamin Methyldiethanolamin verwendet.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Waschflüssigkeit als Aktivator ein primäres oder sekundäres Alkanolamin oder einen gesättigten 5- oder 6-gliedrigen N-Heterocyclus, der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthält, ausgewählt unter O und N, enthält.
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, der Aktivator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Monoethanolamin, Monomethylethanolamin, Diethanolamin, Piperazin, Methyldipiperazin und Morpholin.
7. Verwendung eines Gemisches von mindestens einem aliphatischen Alkanolamin mit 2 - 12 C-Atomen und mindestens einem als Aktivator dienenden, gesättigten 5- oder 6-gliedrigen N-Hetero-



## 17

cyclus, d r geg benenfalls weitere Heteroatome, ausgewählt unter O und N, enthält, zum Entfernen von Mercaptan n aus mercaptanhaltigen Fluidströmen, wobei das Gemisch frei ist von ein- und/oder m hrwertigen Alkoholen.

5

8. Verwendung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkanolamin ein tertiäres Alkanolamin, vorzugsweise Methyl-diethanolamin ist.

10 9. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Aktivator Piperazin oder Methyldiethanolamin ist.

10 15 10. Verwendung gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch zwischen 10 und 70 Gew.-% Methyldiethanolamin, zwischen 0,5 und 15 Gew.-% Piperazin und Wasser enthält.

20

25

30

35

40

45





We claim:

1. A process for removing mercaptans from a fluid stream  
5 comprising mercaptans and further acidic gases, especially  
CO<sub>2</sub> and/or H<sub>2</sub>S, which comprises  
intimately contacting the fluid stream in an absorption or  
extraction zone with a scrubbing liquor comprising at least  
one aliphatic alkanolamine of 2 - 12 carbon atoms, the amount  
10 of scrubbing liquor being supplied to the absorption or  
extraction zone being sufficient to remove at least CO<sub>2</sub> and  
H<sub>2</sub>S essentially completely from the fluid stream, and  
separating the substantially decontaminated lean fluid stream  
and the loaden scrubbing liquor and discharging them from the  
15 absorption or extraction zone.
2. A process as claimed in claim 1, wherein the scrubbing liquor  
contains an excess of the aliphatic alkanolamine, based on  
the acidic gases to be removed.
- 20 3. A process as claimed in either of claims 1 and 2, wherein the  
scrubbing liquor contains from 10 to 70% by weight of the  
alkanolamine.
- 25 4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the  
scrubbing liquor contains not more than 5% by weight of a  
physical solvent for mercaptans.
5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, wherein the  
30 alkanolamine used is a tertiary alkanolamine.
6. A process as claimed in claim 5, wherein the tertiary  
alkanolamine used is methyldiethanolamine.
- 35 7. A process as claimed in any of claims 1 to 6, wherein the  
scrubbing liquor further contains from 0 to 20% by weight of  
a primary or secondary amine as activator, especially of a  
primary or secondary alkanolamine or of a saturated 5- or  
6-membered N-heterocycle which optionally contains further  
40 heteroatoms selected from oxygen and nitrogen.

*Replaced by Article 34*

100

100

100

17

8. A process as claimed in claim 7, wherein the activator is selected from the group consisting of monoethanolamine, monomethylethanolamine, diethanolamine, piperazine, methylpiperazine and morpholine.
- 5 9. A method of using at least one aliphatic alkanolamine of 2 - 12 carbon atoms for removing mercaptans from fluid streams comprising same.
- 10 10. A method of using a mixture of at least one aliphatic alkanolamine and at least one saturated 5- or 6-membered N-heterocycle which optionally contains further heteroatoms selected from O and N and which acts as an activator, for removing mercaptans from fluid streams comprising same.
- 15 11. A method as claimed in either of claims 9 and 10, wherein the alkanolamine is a tertiary alkanolamine, preferably methyldiethanolamine.
- 20 12. A method as claimed in either of claims 10 and 11, wherein the activator is piperazine or methylpiperazine.
- 25 13. A method as claimed in claim 12, wherein the mixture contains from 10 to 70% by weight of methyldiethanolamine, from 0.5 to 15% by weight of piperazine, and water.

30

35

40

45

1000

1000

1000

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

# PCT

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>M/40010-PCT</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 00/ 06749</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>14/07/2000</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>15/07/1999</b>
Anmelder <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.



Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

**1. Grundlage des Berichts**

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.



Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das



in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.



zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.



Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐

**Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3. ☐

**Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

**4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung**



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

**5. Hinsichtlich der Zusammenfassung**



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

**6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. \_\_\_\_\_**



wie vom Anmelder vorgeschlagen



weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.



weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.



keine der Abb.



## PATENT COOPERATION TREATY

(4)

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

KINZEBACH, Werner  
Ludwigsplatz 4  
67059 Ludwigshafen  
ALLEMAGNEPatentanwälte  
Reitstötter, Kinzebach & Part.  
23. Okt. 2000  
Ludwigsplatz 4, D-67059 Ludwigshafen

Date of mailing (day/month/year) 12 October 2000 (12.10.00)	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
Applicant's or agent's file reference M/40010-PCT	
International application No. PCT/EP00/06749	
International publication date (day/month/year) Not yet published	
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al	International filing date (day/month/year) 14 July 2000 (14.07.00)  Priority date (day/month/year) 15 July 1999 (15.07.99)

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
15 July 1999 (15.07.99)	199 33 301.7	DE	11 Sept 2000 (11.09.00)

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Athina Nickitas-Etienne

Telephone No. (41-22) 338.83.38

AN





## PATENT COOPERATION TREATY

(5)

## PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE  
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL  
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

KINZEBACH, Werner  
Ludwigsplatz 4  
67059 Ludwigshafen  
ALLEMAGNEPatentanwälte  
Neitsch, Kinzebach & Part.

Eing. 02. Feb. 2001

Ludwigsplatz 4, D-67059 Ludwigshafen

IMPORTANT NOTICE

Date of mailing (day/month/year) 25 January 2001 (25.01.01)		
Applicant's or agent's file reference M/40010-PCT		
International application No. PCT/EP00/06749	International filing date (day/month/year) 14 July 2000 (14.07.00)	Priority date (day/month/year) 15 July 1999 (15.07.99)
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:

AU, KP, KR, US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

AE, AG, AL, AM, AP, AT, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EA, EE, EP, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,  
MW, MX, NO, NZ, OA, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 25 January 2001 (25.01.01) under No. WO 01/05488

## REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

## REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland  Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer  J. Zahra  Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	---



Continuation of Form PCT/IB/308

**NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF  
THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES**

<b>Date of mailing (day/month/year)</b> 25 January 2001 (25.01.01)	<b>IMPORTANT NOTICE</b>
<b>Applicant's or agent's file reference</b> M/40010-PCT	<b>International application No.</b> PCT/EP00/06749

The applicant is hereby notified that, at the time of establishment of this Notice, the time limit under Rule 46.1 for making amendments under Article 19 has not yet expired and the International Bureau had received neither such amendments nor a declaration that the applicant does not wish to make amendments.



## Verfahren zum Entfernen von Mercaptanen aus Fluidströmen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entfernen  
5 von Mercaptanen aus mercaptanhaltigen Fluidströmen, insbesondere  
aus Kohlenwasserstoffgasen, wie beispielsweise Erdgas, Synthesegas  
aus Schweröl oder schweren Rückständen oder Raffineriegas,  
oder auch aus flüssigen Kohlenwasserstoffen, wie beispielsweise  
LPG (liquefied petroleum gas).

10

In zahlreichen Prozessen in der chemischen Industrie treten Fluidströme auf, die Sauergerase, wie z.B.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{COS}$  oder Mercaptane als Verunreinigungen enthalten.

- 15 Bei den hier in Rede stehenden LPG- oder Gasströmen kann es sich beispielsweise um Kohlenwasserstoffgase aus einer Erdgasquelle, Synthesegase aus chemischen Prozessen oder etwa um Reaktionsgase bei der partiellen Oxidation von organischen Materialien, wie beispielsweise Kohle oder Erdöl, handeln. Die Entfernung von  
20 Schwefelverbindungen aus diesen Fluidströmen ist aus unterschiedlichen Gründen von besonderer Bedeutung. Beispielsweise muß der Gehalt an Schwefelverbindungen von Erdgas durch geeignete Aufbereitungsmaßnahmen unmittelbar an der Erdgasquelle reduziert werden, denn üblicherweise enthält das Erdgas neben den oben aufgeführten Schwefelverbindungen auch einen gewissen Anteil an mitgeführten Wasser. In wäßriger Lösung liegen diese Schwefelverbindungen aber als Säuren vor und wirken korrosiv. Für den Transport des Erdgases in einer Pipeline müssen daher vorgegebene Grenzwerte der schwefelhaltigen Verunreinigungen eingehalten werden.  
25 Darüber hinaus sind zahlreiche Schwefelverbindungen bereits in niedrigen Konzentrationen übelriechend und, allen voran Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ), extrem toxisch.

- Auch der  $\text{CO}_2$ -Gehalt von Kohlenwasserstoffgasen, wie Erdgas, muß  
35 üblicherweise deutlich reduziert werden, da hohe Konzentrationen von  $\text{CO}_2$  den Brennwert des Gases verringern und ebenfalls Korrosion an Leitungen und Armaturen hervorrufen können.

- Es wurden daher bereits zahlreiche Verfahren zum Entfernen von  
40 Sauergerasbestandteilen aus Fluidströmen wie Kohlenwasserstoffgasen oder LPG entwickelt. Bei den am weitesten verbreiteten Verfahren wird das Sauergerase enthaltende Fluidgemisch mit einem organischen Lösungsmittel oder einer wässrigen Lösung eines organischen Lösungsmittels bei einer sogenannten Gaswäsche in Kontakt gebracht.

45

Es existiert eine umfangreiche Patentliteratur zu Gaswaschverfahren und entsprechenden in diesen Verfahren eingesetzten Waschlösungen. Grundsätzlich kann man dabei zwei unterschiedliche Typen von Lösungsmitteln für die Gaswäsche unterscheiden:

5

- Zum einen werden sog. physikalische Lösungsmittel eingesetzt, die auf einem physikalischen Absorptionsvorgang beruhen, d.h. die Sauer gases lösen sich in dem physikalischen Lösungsmittel. Typische physikalische Lösungsmittel sind Cyclotetramethylensulfon (Sulfolan) und dessen Derivate, aliphatische Säureamide, NMP (N-Methylpyrrolidon) N-alkylierte Pyrrolidone und entsprechende Piperidone, Methanol und Gemische aus Dialkylethern von Polyethylenglykolen (Selexol®, Union Carbide, Danbury, Conn., USA).
- 10
- 15 Zum anderen werden chemische Lösungsmittel eingesetzt, deren Wirkungsweise auf dem Ablauf von chemischen Reaktionen beruht, bei denen die Sauer gases in einfacher entfernbare Verbindungen umgewandelt werden. Beispielsweise werden bei den im industriellen Maßstab am häufigsten als chemische Lösungsmittel eingesetzten
- 20 wässrigen Lösungen aus Alkanolaminen beim Durchleiten von Sauer gasen Salze gebildet, die entweder durch Erhitzen zersetzt und/oder mittels Dampf abgestrippt werden können. Die Alkanolaminlösung wird durch das Erhitzen oder Strippen regeneriert, so daß sie wiederverwendet werden kann. Bevorzugte, beim Entfernen von
- 25 Sauer gasverunreinigungen aus Kohlenwasserstoffgasströme verwendete Alkanolamine umfassen Monoethanolamin (MEA), Diethanolamin (DEA), Triethanolamin (TEA), Diisopropylamin (DIPA), Diglycolamin (DGA) und Methyldiethanolamin (MDEA).
- 30 Primäre und sekundäre Alkanolamine sind insbesondere für Gaswäschen geeignet, bei denen das gereinigte Gas einen sehr niedrigen CO<sub>2</sub>-Gehalt aufweisen muß (z.B. 10 ppm<sub>v</sub> CO<sub>2</sub>). Für das Entfernen von H<sub>2</sub>S aus Gasgemischen mit einem hohen ursprünglichen CO<sub>2</sub>-Gehalt macht sich jedoch nachteilig bemerkbar, daß die Wirksamkeit der
- 35 Lösung zum Entfernen von H<sub>2</sub>S durch eine beschleunigte Absorption von CO<sub>2</sub> stark verringert wird. Außerdem werden bei der Regeneration von Lösungen der primären und sekundären Alkanolamine große Mengen an Dampf benötigt.
- 40 Aus der Europäischen Patentanmeldung EP-A-0 322 924 ist beispielsweise bekannt, daß tertiäre Alkanolamine, insbesondere MDEA, besonders geeignet sind für eine selektive Entfernung von H<sub>2</sub>S aus Gasgemischen, die H<sub>2</sub>S und CO<sub>2</sub> enthalten.
- 45 In der deutschen Patentanmeldung DE-A-1 542 415 wurde vorgeschlagen, die Wirksamkeit sowohl von physikalischen Lösungsmitteln wie auch von chemischen Lösungsmitteln durch Zugabe von Monoalkylal-

kanolaminen oder von Morpholin und dessen Derivate zu erhöhen. In der deutschen Patentanmeldung DE-A-1 904 428 wird die Zugabe von Monomethylethanolamin (MMEA) als Beschleuniger zur Verbesserung der Absorptionseigenschaften einer MDEA-Lösung beschrieben.

5

In dem US-Patent US 4,336,233 wird eine der derzeit wirksamsten Waschlösungen zum Entfernen von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S aus einem Gasstrom beschrieben. Es handelt sich dabei um eine wäßrige Lösung von etwa 1,5 bis 4,5 mol/l Methyldiethanolamin (MDEA) und 0,05 bis 0,8

- 10 mol/l Piperazin als Absorptionsbeschleuniger (aMDEA®, BASF AG, Ludwigshafen). Das Entfernen von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S unter Verwendung von MDEA wird ferner in den folgenden Patenten der Anmelderin detaillierter beschrieben: US 4,551,158; US 4,553,984; US 4,537,753; US 4,999,031, CA 1 291 321 und CA 1 295 810. Das Entfernen von Mercaptanen aus mercaptanhaltigen Gasströmen wird in diesen Schutz-
- 15 rechten nicht erwähnt.

Mercaptane sind substituierte Formen von H<sub>2</sub>S, bei denen eines der Wasserstoffatome durch einen Kohlenwasserstoffrest R ersetzt ist.

- 20 Ihre allgemeine Formel lautet daher: RSH. Die Eigenschaften der Mercaptane hängen weitgehend von der Länge der Kohlenwasserstoffkette ab. Mercaptane wirken in wäßriger Lösung ebenfalls als Säure, jedoch wesentlich schwächer als beispielsweise H<sub>2</sub>S. Mit zunehmender Länge der Kohlenwasserstoffkette verhalten sich Mercaptane daher wie Kohlenwasserstoffe, was ihre Entfernung aus Koh-
- 25 lenwasserstoffgasströmen besonders schwierig gestaltet. So wird beispielsweise in der Literatur berichtet, daß mit MEA- und DEA-Lösungen ca. 45 bis 50% Methylmercaptan, aber nur noch 20 bis 25% Ethylmercaptan und nur noch 0 bis 10% Propylmercaptan entfernt
- 30 werden können (A. Kohl, R. Nielsen: "Gas Purification", 5<sup>th</sup> Edition, 1997, S.155). In "Gas Conditioning and Processing", Vol. 4: "Gas Treating and Liquid Sweetening", 4<sup>th</sup> Ed., J.M. Campbell & Company, 1998, wird auf S. 51 berichtet, daß wäßrige Aminlösungen nicht oder nur eingeschränkt zum Entfernen von Mercaptanen aus
- 35 Gasströmen geeignet sind. Mercaptane kommen in einigen Erdgasquellen, insbesondere auf dem nordamerikanischen Kontinent vor und sind typischerweise in den meisten flüssigen oder verflüssigten raffinierten Kohlenwasserstoffprodukten (LPG) enthalten. Auch Mercaptane müssen jedoch aufgrund ihrer korrosiven und übelrie-
- 40 chenden Eigenschaften aus Kohlenwasserstoffgasen oder -flüssigkeiten weitgehend entfernt werden. Üblicherweise sollen aufbereitete und gereinigte Kohlenwasserstoffe, wie sie etwa für Polymerisationsreaktionen eingesetzt werden, nicht mehr als 1 - 20 ppm Mercaptane enthalten.

45

Zum Entfernen von Mercaptanen aus mercaptanhaltigen Fluidströmen werden in der Literatur unterschiedlichste Lösungsansätze vorgeschlagen:

- 5 In dem US-Patent US 4,808,765 wird ein dreistufiger Prozeß zur Entfernung von Sauer gasen aus einem gasförmigen Kohlenwasserstoffstrom beschrieben. In einem ersten Absorptionsprozeß werden in einem wässrigen Lösungsmittel, welches MDEA als selektives  $H_2S$ -Absorptionsmittel und DIPA als selektives COS-Absorptionsmittel
- 10 enthält,  $H_2S$  weitgehend und COS teilweise entfernt. In einem zweiten Prozeßschritt, welcher eine wäßrige alkalische Lösung eines primären Alkanolamins als Waschlösung verwendet, wird ein Großteil des restlichen COS entfernt. Im dritten Schritt schließlich werden Mercaptane mit Hilfe einer wässrigen Alkalilösung (NaOH)
- 15 entfernt. Dieses Verfahren ist apparativ sehr aufwendig, da die einzelnen Waschlösungen separat regeneriert werden müssen. Auch der Kohlenwasserstoffgasstrom muß anschließend noch mit Wasser gewaschen werden, um Reste der Alkalilösung zu entfernen.
- 20 In dem US-Patent 4,462,968 wird darauf hingewiesen, daß herkömmliche Alkanolamin-Lösungen zwar  $H_2S$  bis auf Konzentrationen von weniger als 4 ppm entfernen können, daß diese Verfahren jedoch zum Entfernen von Mercaptanen nicht geeignet sind. US 4,462,968 schlägt daher eine Waschlösung zum Entfernen von Mercaptanen vor,
- 25 die aus Wasserstoffperoxid oder einer Kombination von Wasserstoffperoxid mit Ammoniak oder mit einem Amin besteht. Dieses Verfahren kann jedoch nur bei Gasströmen mit einem Schwefelgehalt von maximal 50 ppm in einem einstufigen Prozeß angewandt werden. Bei höherem Schwefelgehalt muß ein zweistufiger Prozeß durchge-
- 30 führt werden, bei welchem zunächst  $H_2S$  mit Hilfe einer Alkanolamin-Waschlösung entfernt wird, während in der zweiten Stufe Mercaptane, Sulfide und Disulfide mit einer wasserstoffperoxidhaltigen Waschlösung beseitigt werden.
- 35 In dem US-Patent 4,484,934 wird ein physikalisches Lösungsmittel zum Entfernen von Mercaptanen und anderen Schwefelverbindungen aus einem Gasstrom beschrieben, welches aus unverdünntem Methoxyethyl-Pyrrolidon besteht. Weiterhin wird ein Lösungsmittel be-
- 40 schrieben, welches aus Wasser, Amin und Methoxyethyl-Pyrrolidon besteht.

Schließlich wird in der internationalen Patentanmeldung WO 95/13128 ein Verfahren und ein Lösungsmittel zur Absorption von Mercaptanen aus Gasströmen beschrieben, wobei die Waschlösung ei-

45 nen Polyalkylenglykol-Alkylether, beispielsweise Methoxytrigly-



kol, ein sekundäres Monoalkanolamin und ggf. weitere Amine, wie MDEA oder DEA umfaßt.

Die Verwendung eines physikalischen Lösungsmittels wie Methoxy-  
5 triglykol zur Beseitigung von Mercaptanen aus Gasströmen ist jedoch mit Nachteilen behaftet. Physikalische Lösungsmittel werden typischerweise im Überschuß gefahren, so daß nicht nur Mercaptane sondern auch ein großer Anteil von Wertprodukt, im Fall von Erdgas also Kohlenwasserstoffgase, in dem Lösungsmittel absorbiert  
10 werden. Die mit steigendem Druck zunehmende Absorption von Kohlenwasserstoffen ist besonders bei einer unter hohem Druck betriebenen Erdgaswäsche nachteilig. Das absorbierte Wertprodukt wird dann nämlich entweder als Flashgas verbrannt und geht somit verloren oder wird zum Absorber-Feed zurückgeführt, was wegen der  
15 erforderlichen Rekompensation und wegen der Erhöhung des internen Stroms zu einer Vergrößerung der Anlage und zu höheren Betriebskosten führt.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher das technische Problem zugrunde, ein Verfahren zum Entfernen von Sauer gasbestandteilen aus gasförmigen oder flüssigen Kohlenwasserstoffströmen anzugeben, welches neben anderen Sauer gasbestandteilen auch Mercaptane zuverlässig entfernt und dabei einfach und kostengünstig realisierbar ist.

25

Gelöst wird diese Aufgabe durch das Verfahren des vorliegenden Anspruchs 1. Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zum Entfernen von Mercaptanen aus einem Fluidstrom bereitgestellt, welcher Mercaptane und weitere Sauer gasse, insbesondere CO<sub>2</sub> und/oder H<sub>2</sub>S, enthält, wobei man den Fluidstrom in einer Absorptions- oder Extraktionszone mit einer Waschflüssigkeit in innigen Kontakt bringt, die wenigstens ein aliphatisches Alkanolamin mit 2 - 12 C-Atomen enthält und wobei man der Absorptions- oder Extraktionszone soviel Waschflüssigkeit zuführt, daß zumindest CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S im wesentlichen vollständig aus dem Fluidstrom entfernt werden. Der innige Kontakt von Fluidstrom und Waschflüssigkeit in der Absorptionszone sorgt dafür, daß Mercaptane und andere Sauer gasse von der Waschflüssigkeit aufgenommen werden. Anschließend trennt man den weitgehend gereinigten Fluidstrom und die beladene Waschflüssigkeit voneinander und führt den Fluidstrom und die Waschflüssigkeit aus der Absorptions- oder Extraktionszone ab. Die mit Mercaptanen und anderen Sauer gasbestandteilen beladene und aus der Absorptionszone abgeführte Waschflüssigkeit wird üblicherweise anschließend regeneriert. Die regenerierte Waschflüssigkeit  
45 kann dann in einem Kreislaufsystem der Absorptionszone wieder zugeführt werden.

## 6

Ein Fluidstrom kann in dem erfindungsgemäßen Verfahren ein gasförmiger oder flüssiger Kohlenwasserstoffstrom sein. Erdgas ist ein typisches Beispiel eines Gasstroms, während LPG ein Beispiel eines Flüssigkeitsstroms ist.

5

In dem erfindungsgemäßen Verfahren ist die Waschflüssigkeit bevorzugt eine wäßrige Lösung und enthält besonders vorteilhaft 10 bis 70 Gew.% des aliphatischen Alkanolamins. Wenn im vorliegenden Zusammenhang von einem aliphatischen Alkanolamin die Rede ist, so kann dies auch ein Gemisch von unterschiedlichen Alkanolaminen bedeuten, wobei sich die vorstehend angegebenen prozentualen Angaben dann auf den Gesamtgehalt an Alkanolamin beziehen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich gegenüber bekannten Verfahren zum Entfernen von Mercaptanen aus Fluidströmen dadurch aus, daß die verwendete Waschflüssigkeit nur einen geringen Anteil, vorzugsweise maximal 5 Gew.%, eines physikalischen Lösungsmittels für Mercaptane enthält. Besonders bevorzugt enthält die Waschflüssigkeit keines der üblichen physikalischen Lösungsmittel für Mercaptane. Während Mercaptane und andere Sauerstoffe auch in Wasser und in Alkanolaminen eine gewisse Löslichkeit besitzen, so werden diese nicht als physikalische Lösungsmittel im eigentlichen Sinn angesehen. Vielmehr sollen unter dem Begriff "physikalisches Lösungsmittel" im vorliegenden Zusammenhang insbesondere die typischen bei der Gaswäsche verwendeten physikalischen Lösungsmittel, wie Cyclotetramethylsulfon (Sulfolan), aliphatische Säureamide, NMP, N-alkylierte Pyrrolidone, Methanol oder Alkyl- oder Dialkylether von Polyethylenglycol verstanden werden. Derartige Lösungsmittel werden bei der erfindungsgemäßen Waschflüssigkeit vorzugsweise nicht verwendet, da die erfindungsgemäß vorgesehene Überschuffahrweise mit einem zu hohen Verlust am Wertprodukt Kohlenwasserstoffgas verbunden wäre.

Wäßrige Alkanolamin-Lösungen wurden bisher lediglich zum Entfernen von  $H_2S$  und  $CO_2$  verwendet. Überraschenderweise ist es nach dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich, mit diesen an sich bekannten Waschflüssigkeiten auch Mercaptane aus Fluidströmen abzureichern. Besonders überraschend ist für den Fachmann die der Erfindung zugrundeliegende Beobachtung, daß es ausreicht, eine Absorptionskolonne so auszulegen, daß - soweit im Feedgas vorhanden -  $CO_2$  und - soweit ebenfalls im Feedgas vorhanden -  $H_2S$  im wesentlichen vollständig aus dem Fluidstrom entfernt werden. Die dazu erforderliche Menge an Waschflüssigkeit führt dann gleichzeitig zu einer weitgehenden Beseitigung von Mercaptanen aus dem Fluidstrom. Beispielsweise kann bei Erdgas mit dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Verringerung des Mercaptangehalts von 75 % bis 95 % erzielt werden, was in der Literatur für eine sogenannte Aminwä-

sche, also eine Wäsche mit einer wässrigen Aminlösung als Waschflüssigkeit, schlicht als unmöglich angesehen wird.

Das Entfernen von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  aus einem kohlenwasserstoffhaltigen Fluidstrom ist dem Fachmann geläufig. Es existieren bereits kommerzielle Programme, die ausgehend von vorgegebenen Anlagenparametern und gewünschten Spezifikationen des gereinigten Gases oder LPG's, die Betriebsparameter für eine bestimmte Waschflüssigkeit berechnen können (beispielhaft sei hier das Programm TSWEET von Brian Research & Engineering genannt). Erfindungsgemäß wird vorgeschlagen, die Betriebsparameter so auszulegen, daß  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  aus einem vorgegebenen Fluidstrom beispielsweise bis auf höchstens 500 ppm, bevorzugt auf 50 ppm  $\text{CO}_2$  bzw. höchstens 10 ppm, bevorzugt 4 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  abgereichert werden. Mit der daraus berechenbaren erforderlichen Waschflüssigkeitsmenge werden erfindungsgemäß auch der größte Teil der im Fluidstrom enthaltenen Mercaptane abgereichert.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können Mercaptane weitgehend aus dem Fluidstrom entfernt werden, während gleichzeitig nur relativ geringe Mengen an gasförmigen bzw., im Fall von LPG, flüssigen Kohlenwasserstoffen in der Waschflüssigkeit gelöst werden. Es geht also kaum Wertprodukt verloren und die Nachteile der herkömmlich zur Mercaptanentfernung verwendeten physikalischen Lösungsmittel werden vermieden. Typischerweise enthält die aus dem Absorptionsbereich abgeführte Waschflüssigkeit weniger als 1 Gew.% Kohlenwasserstoffe, bevorzugt weniger als 0,3 Gew.% Kohlenwasserstoffe und besonders bevorzugt weniger als 0,1 Gew.% Kohlenwasserstoffe.

Die Erfinder konnten feststellen, daß zur effektiven, d.h. weitgehenden Mercaptanentfernung (d. h. im Wesentlichen Methyl-, Ethyl- und Propylmercaptan) alle Sauergaskomponenten (beispielsweise bei einem Erdgasstrom hauptsächlich  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , COS) entfernt werden müssen. Es gelingt nicht, Mercaptane weitgehend zu entfernen, während beispielsweise  $\text{CO}_2$  oder  $\text{H}_2\text{S}$  nur unvollständig entfernt werden und etwa noch im Prozentbereich im behandelten Gas vorhanden sind. Die Absorption der einzelnen Komponenten erfolgt grob gesagt in der Reihenfolge der Säurestärke, d.h. im wesentlichen in der Reihenfolge  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ , COS, Mercaptane. Da die Mercaptane als sehr schwache Säure gewissermaßen als letzte Komponente von der Waschflüssigkeit absorbiert werden, wird erfindungsgemäß daher vorgeschlagen einen Überschuß an Waschflüssigkeit anzubieten, um neben  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$  und COS auch noch die Mercaptane absorbieren zu können. Die Erfinder stellten bei zu geringem Lösungsmiteleinsatz eine Verdrängung der Mercaptane durch die stärkeren Säuren fest, mit dem Ergebnis, daß nur wenig Mercaptane absor-

- biert wurden. Typische Werte, wie sie erfindungsgemäß etwa zur Erdgaswäsche gewählt werden, liegen häufig im Bereich zwischen 10 und 50 Liter Waschflüssigkeit pro Kubikmeter (s.t.p.) Sauer gas im Gasstrom ( $\text{m}^3$  s.t.p. =  $\text{m}^3$  bei 0 °C und 101,325 kPa (1,01325 bar abs.)). Eine exakte Definition des Überschusses läßt sich jedoch nicht geben, da die Absorption von Sauer gasbestandteilen in der erfindungsgemäß vorgesehenen Waschflüssigkeit nicht exakt stöchiometrisch erfolgt. Insbesondere orientiert sich das optimale Verhältnis von Waschflüssigkeit zu dem Sauer gasanteil im Feedgas bzw. im Feed-LPG an den Gleichgewichtsbedingungen, die von den jeweiligen Betriebsparametern, im Fall einer Gaswäsche insbesondere von der Feedgastemperatur und dem Feedgasdruck, der Feedgaszusammensetzung, der Temperatur der (regenerierten) Waschflüssigkeit, der Restbeladung der Waschflüssigkeit, der Absorbersumpftemperatur, der Trennleistung der Kolonne (Packungshöhe bzw. Anzahl der Böden) usw. abhängen (wobei die Absorbersumpftemperatur üblicherweise kein freier Parameter ist, sondern sich aus der Absorptionswärme ergibt). Ausgehend von den beschriebenen grundsätzlichen Überlegungen kann der Fachmann den erforderlichen Überschuß an Waschflüssigkeit für die jeweiligen Betriebsbedingungen beispielsweise mit dem obenerwähnten Programm TSWEET berechnen und die Betriebsbedingungen ausgehend von den berechneten Werten anhand weniger Versuchsreihen in der Praxis optimieren.
- 25 Zwar existieren keine kommerziellen Programm zur Mercaptanentfernung mit einer Aminwäsche, da bislang Aminwäschen als für diesen Zweck ungeeignet angesehen wurden. Mit dem erfindungsgemäß vorgeschlagenen Verfahren läßt sich die Mercaptanentfernung aber auf die Entfernung der herkömmlicherweise mit einer Aminwäsche entfernbaren Sauer gase  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  zurückführen. Beispielsweise kann man mit dem Programm TSWEET eine Waschflüssigkeitsmenge berechnen, mit der eine 95 %ige Entfernung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  erreicht wird. Diese theoretisch ermittelte Lösungsmittelmenge wird dann erfindungsgemäß um 5 bis 30 %, bevorzugt 10 bis 20 % erhöht. Mit diesem Überschuß kann nun auch der größte Teil der in dem Fluidstrom enthaltenen Mercaptane entfernt werden.

Bevorzugt wird als aliphatisches Alkanolamin ein tertiäres Alkanolamin, beispielsweise Triethanolamin (TEA) oder Methyldiethanolamin (MDEA), verwendet, wobei die Verwendung von MDEA besonders bevorzugt ist.

Vorteilhaft enthält die Waschflüssigkeit außerdem 0 bis 20 Gew.% eines primären oder sekundären Amins als Aktivator, insbesondere eines primären oder sekundären Alkanolamins oder eines gesättigten 5- oder 6-gliedrigen N-Heterocyclus, der gegebenenfalls weitere Heteroatome, ausgewählt unter O und N, enthält. Vorteilhaft ist

der Aktivator ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Monoethanolamin, Monomethylethanolamin, Diethanolamin, Piperazin, Methylpiperazin und Morpholin. Als bevorzugter Aktivator wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren Piperazin in einer Konzentration von 5 0,5 bis 15 Gew.%, besonders bevorzugt von 3 bis 8 Gew.% verwendet.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit den üblichen in der Gaswäsche oder der LPG-Wäsche eingesetzten Waschvorrichtungen durchgeführt werden. Geeignete Waschvorrichtungen, die einen innigen Kontakt zwischen dem Fluidstrom und der Waschflüssigkeit gewährleisten, sind beispielsweise Füllkörper-, Packungs- und Bodenkolonnen, Radialstromwäscher, Strahlwäscher, Venturiwäscher und Rotations-Sprühwäscher, bevorzugt Packungs-, Füllkörper- und Bodenkolonnen.

In der Absorptionskolonne besitzt die Waschflüssigkeit typischerweise eine Temperatur von 40 bis 70 °C am Kolonnenkopf und von 50 bis 100 °C am Kolonnensumpf. Der Gesamtdruck in der Kolonne liegt im allgemeinen zwischen 1 und 120 bar, bevorzugt zwischen 10 und 100 bar.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in einem Schritt oder in mehreren aufeinanderfolgenden Teilschritten durchgeführt werden. Im letzteren Fall wird der die sauren Gasbestandteile enthaltende Fluidstrom in jedem Teilschritt mit jeweils einem Teilstrom der Waschflüssigkeit in innigen Kontakt gebracht. Beispielsweise kann an unterschiedlichen Stellen der Absorptionszone ein Teilstrom des Absorptionsmittels zugeführt werden, wobei - etwa bei Verwendung einer Absorptionskolonne - die Temperatur der zugeführten Waschflüssigkeit in aufeinanderfolgenden Teilschritten in der Regel vom Sumpf zum Kopf der Kolonne abnimmt.

Die mit sauren Gasbestandteilen beladene Waschflüssigkeit kann regeneriert und anschließend mit verringerter Beladung in die Absorptionszone zurückgeführt werden. Typischerweise wird bei der Regeneration eine Druckentspannung der beladenen Waschflüssigkeit von einem in der Absorptionszone herrschenden höheren Druck auf einen niedrigeren Druck durchgeführt. Die Druckentspannung kann beispielsweise mittels eines Drosselventils geschehen. Ergänzend oder alternativ kann die Waschflüssigkeit über eine Entspannungsturbine geleitet werden, mit der ein Generator angetrieben und elektrische Energie gewonnen werden kann. Die so der Waschflüssigkeit bei der Entspannung entzogene Energie läßt sich beispielsweise auch zum Antrieb von Flüssigkeitspumpen im Kreislauf der Waschflüssigkeit verwenden.

Die Freisetzung der sauren Gasbestandteile kann beim Regenerieren der Waschflüssigkeit beispielsweise in einer Entspannungskolonne, beispielsweise einem senkrecht oder waagrecht eingebauten Flashbehälter oder einer Gegenstromkolonne mit Einbauten erfolgen. Es können mehrere Entspannungskolonnen hintereinander geschaltet werden, in denen bei unterschiedlichen Drücken regeneriert wird. Beispielsweise kann die Waschflüssigkeit zunächst in einer Vorentspannungskolonne bei hohem Druck, der beispielsweise ca. 1,5 bar über dem Partialdruck der sauren Gasbestandteile in der Absorptionszone liegt, und anschließend in einer Hauptentspannungskolonne bei niedrigem Druck, beispielsweise bei 1 bis 2 bar absolut, regeneriert werden. Bei einem mehrstufigen Entspannungsprozeß werden in der ersten Entspannungskolonne vorzugsweise Inertgase, wie absorbierte Kohlenwasserstoffe, und in den nachfolgenden Entspannungskolonnen die saure Gasbestandteile freigesetzt.

Mit Hilfe einer vorzugsweise ebenfalls vorgesehenen Strippung können bei der Regeneration weitere Sauergase aus der Waschflüssigkeit entfernt werden. Dazu werden die Waschflüssigkeit und ein Strippungsmittel, vorteilhaft ein heißes Gas, wobei Wasserdampf bevorzugt ist, im Gegenstrom durch eine mit Füllkörpern, Packungen oder Böden versehene Desorptionskolonne geleitet. Bevorzugt beträgt der Druck bei der Strippung 1 bis 3 bar absolut und die Temperatur 90 bis 130 °C.

Eine Regeneration der Waschflüssigkeit in mehreren aufeinanderfolgenden Teilschritten, wobei die Beladung der Waschflüssigkeit mit Sauergasbestandteilen mit jedem Teilschritt abnimmt, wird beispielsweise in US 4,336,233 beschrieben. Danach wird eine Grobwäsche mit reinem Entspannungskreislauf ohne Strippung durchgeführt, wobei die beladene Waschflüssigkeit über eine Entspannungsturbine entspannt und schrittweise in einer Vorentspannungskolonne und einer Hauptentspannungskolonne regeneriert wird. Diese Variante kommt vor allem dann zum Einsatz, wenn die auszuwaschenden sauren Gase hohe Partialdrücke aufweisen und wenn an die Reinheit des Reingases nur geringe Anforderungen gestellt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die in aufeinanderfolgenden Teilschritten des Wasch- bzw. Absorptionsvorgangs eingesetzten Teilströme der Waschflüssigkeit durch aufeinanderfolgende Teilschritte des Regenerationsvorgangs erhältlich und weisen eine abnehmende Beladung mit sauren Gasbestandteilen auf. Dabei ist insbesondere ein Verfahren bevorzugt bei dem das die sauren Bestandteile enthaltende Feedgas oder -LPG nacheinander mit einem ersten Teilstrom der Waschflüssigkeit, der nach teilweiser Regenerierung in einer Ent-

spannungskolonnen und vor der Strippung, und einem zweiten Teilstrom der Waschflüssigkeit, der nach der Strippung erhalten wird, in innigen Kontakt gebracht wird.

- 5 Beispielsweise kann, wie in US 4,336,233 beschrieben, der Absorptionsschritt in zwei Teilschritten, einer Grob- und einer Feinwäsche, und der Regenerierungsschritt schrittweise durch Druckentspannung in einer Entspannungsturbine, einer Vorentspannungskolonnen und einer Hauptentspannungskolonnen, sowie durch anschließende Strippung durchgeführt werden. In diesem Fall kann der Teilstrom der Waschflüssigkeit für die Grobwäsche von der Hauptentspannungskolonnen und der Teilstrom für die Feinwäsche von der Strippung stammen.
- 15 Das regenerierte Absorptionsmittel wird üblicherweise vor Einspeisung in die Absorptionszone über einen Wärmetauscher geleitet und auf die für den Waschvorgang erforderliche Temperatur gebracht. Beispielsweise kann der die Strippkolonne verlassenden regenerierten Waschflüssigkeit Wärme entzogen und der noch Sauer-  
20 gasbestandteile enthaltenden Waschflüssigkeit vor deren Eintritt in die Strippkolonne zugeführt werden.

- Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit typischen zur Gaswäsche und anschließender Regeneration der Waschflüssigkeit verwendeten Anlagenkonfigurationen durchgeführt werden, wie sie beispielsweise in US 4,336,233 für einen einstufigen bzw. zweistufigen Waschprozeß und besonders ausführlich in EP-A 0 322 924 für einen einstufigen Waschprozeß mit Entspannungs- und Strippungsschritt beschrieben sind. Auf beide Dokumente wird hiermit ausdrücklich  
30 Bezug genommen.

- Erfindungsgemäß wird außerdem vorgeschlagen, an sich bekannte aktivierte wäßrige Methyldiethanolamin-Lösungen, welche bisher lediglich zum Entfernen von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  aus Gasströmen verwendet  
35 wurden, auch zum Entfernen von Mercaptanen aus mercaptanhaltigen Fluidströmen zu benutzen. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach auch die Verwendung einer aktivierten wässrigen MDEA-Lösung zum Entfernen von Mercaptanen aus mercaptanhaltigen Fluidströmen, insbesondere aus Kohlenwasserstoffgasen wie Erdgas oder  
40 aus LPG. Derartige Waschflüssigkeiten werden als hochkonzentrierte Lösung beispielsweise unter dem Markennamen amDEA® (Hersteller: BASF AG, Ludwigshafen, Deutschland) mit Piperazin als Aktivator vertreiben. Der Anwender verdünnt die hochkonzentrierte Lösung soweit mit Wasser bis die Lösung in etwa folgende Zusammensetzung aufweist: 10 bis 70 Gew.% Methyldiethanolamin, zwi-  
45

## 12

schen 0,5 und 15 Gew.% Piperazin und zwischen 30 und 60 Gew.% Wasser.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im folgenden unter Bezugnahme  
5 auf die beigefügte Zeichnung näher erläutert. Die Figur der Zeichnung zeigt ein Anwendungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem einstufigen Waschprozeß, dem sich eine Regeneration der Waschflüssigkeit mit Entspannungs- und Strippkolonnen anschließt.

10

Bezugnehmend auf die Figur erkennt man eine bevorzugte Anordnung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, wie sie beispielsweise zum Entfernen von Mercaptanen aus einem Mercapatane und weitere Sauergerase enthaltenden Erdgasstrom verwendet wird.

15

Das Fluidgemisch, welches beispielsweise Erdgas als Wertprodukt enthalten kann, und darüber hinaus Sauergerase wie  $H_2S$ ,  $CO_2$  und Mercaptane umfaßt, wird über eine Zuleitung 10 in eine Absorptionskolonne 11 geleitet. Vor dem Eintritt in die Absorptionskolonne  
20 können (nicht dargestellte) Trenneinrichtungen vorgesehen sein, welche beispielsweise Flüssigkeitströpfchen aus dem Rohgas entfernen. Die Absorptionskolonne 11 besitzt eine Absorptionszone 12, in welcher ein inniger Kontakt des sauren Rohgases mit einer an Sauergerasen armen Waschflüssigkeit gewährleistet wird, die über  
25 eine Zuleitung 13 in den Kopfbereich der Absorptionskolonne 11 gelangt und im Gegenstrom zu dem zu behandelnden Gas geführt wird. Der Absorptionsbereich 12 kann beispielsweise durch Böden, etwa Sieb- oder Glockenböden, oder durch Packungen realisiert werden. Typischerweise werden 20 bis 34 Böden verwendet. Im Kopfbereich der Absorptionskolonne 11 können 1 bis 5 Rückwaschböden  
30 14 angeordnet sein, um den Verlust an leicht flüchtigen Bestandteilen der Waschflüssigkeit zu verringern. Die beispielsweise als Glockenböden ausgebildeten Rückwaschböden 14 werden über eine Kondensatleitung 15 mit Wasser gespeist, durch welches das behan-  
35 delte Gas geleitet wird.

Der von Sauergerasbestandteilen einschließlich der Mercaptane weitgehend befreite Erdgasstrom verläßt die Absorptionskolonne 11 über einen Kopfabzug 16. In der Leitung 16 kann - insbesondere  
40 wenn in der Kolonne 11 keine Rückwaschböden vorgesehen sind, ein (nicht dargestellter) Abscheider angeordnet sein, welcher mitgerissene Waschflüssigkeit aus dem Gasstrom entfernt.



## 13

Anstelle der hier beschriebenen einstufigen Absorptionseinrichtung kann auch eine zweistufige Variante verwendet werden, wie sie beispielsweise in Figur 2 des US-Patentes 4,336,233 dargestellt ist.

5

Die sauerghashaltige Waschflüssigkeit verläßt die Absorptionskolonne 11 über eine Leitung 17 und gelangt über eine optional vorhandene Entspannungsturbine 18 und eine Leitung 19 in den Kopfbereich einer ersten Entspannungskolonne 20. In der Entspannungskolonne 20 wird der Druck der Waschflüssigkeit plötzlich erniedrigt, so daß die leichteren Kohlenwasserstoffe aus der Waschflüssigkeit abdampfen können. Diese Kohlenwasserstoffe können verbrannt oder in Absorptionskolonne 11 zurückgeführt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich aber dadurch aus, daß die der Anteil an absorbierten Kohlenwasserstoffen in der die Absorptionskolonne 11 verlassenden Waschflüssigkeit trotz des Überschußangebots an Waschflüssigkeit sehr gering ist. Auf eine aufwendige Rückführung der Kohlenwasserstoffe von der Entspannungskolonne 20 in die Absorptionskolonne 11 kann daher meist verzichtet werden. Die Waschflüssigkeit verläßt die erste Entspannungskolonne 20 über eine Leitung 21 am Boden der Kolonne, während die abgedampften Kohlenwasserstoffe über eine Leitung 22 am Kopf der Entspannungskolonne 20 abgezogen werden.

25 Im dargestellten Beispiel gelangt die Waschflüssigkeit anschließend in eine zweite Entspannungskolonne 23, die beispielsweise als Niederdruckkolonne (d.h. als sogenannter Low-Pressure-Flash) ausgebildet sein kann. Schwerer flüchtige Sauerghase dampfen, nach Durchtritt durch gegebenenfalls vorgesehene Rückwaschböden 24, über die Leitung 25 ab. Am Kopf der zweiten Entspannungskolonne 23 kann ein Wärmetauscher mit Kopfverteiler oder Kondensator 26 vorgesehen sein, der mitgerissene Tröpfchen der Waschflüssigkeit in die Entspannungskolonne zurückführt. Der Kondensator 26 kann gegebenenfalls durch eine Bypassleitung 27 überbrückt werden. Die Waschflüssigkeit verläßt die zweite Entspannungskolonne 23 über eine Leitung 28 und wird über eine Pumpe 29 durch einen Wärmetauscher 30 gepumpt, wo sie Wärme von der zur Absorptionskolonne 11 zurückgeführten, regenerierten Waschflüssigkeit aufnimmt. In der Leitung 28 kann ein Zwischenbehälter 31 vorgesehen sein, in welchem gegebenenfalls die Hydrolyse von COS durchgeführt wird. Anschließend gelangt die Waschflüssigkeit in den Kopfbereich einer Strippkolonne 32, in welchem die Waschflüssigkeit im Gegenstrom zu einem Gasstrom, beispielsweise Wasserdampf, geführt wird. In der Strippkolonne 32 werden restliche Sauerghasbestandteile aus der Waschflüssigkeit entfernt. Die Waschflüssigkeit verläßt den Sumpfbereich der Strippkolonne 32 über eine Leitung 33, während die abgestrippten Sauerghasbestandteile über eine Leitung 34 in

## 14

den Sumpfbereich der zweiten Entspannungskolonne 23 zurückgeführt werden. Die durch die Leitung 33 abströmende Waschflüssigkeit gelangt zu einem Verteiler 35, an welchem ein Teil der Waschflüssigkeit über eine Leitung 36 zu einem Aufkocher 38 transportiert wird, der die Flüssigkeit erhitzt und als Dampf über eine Leitung 39 in das Stripprohr zurückführt. Ein anderer Teil der Waschflüssigkeit gelangt vom Verteiler 35 über die Leitung 37 zu einer Pumpe 40, die, wie schematisch durch den Übertragungsweg 41 angedeutet ist, mit der Entspannungsturbine 18 verbunden ist. Die Entspannungsturbine liefert einen Teil der zum Antrieb der Pumpe 40 nötigen Energie. Über eine Leitung 42 gelangt die regenerierte, an Sauergasen arme Waschflüssigkeit in den Wärmetauscher 30, wo sie Wärme auf die durch die Leitung 28 in die Strippkolonne 32 geleitete Waschflüssigkeit überträgt. Die regenerierte Waschflüssigkeit wird dann über die Leitungen 43 und 13 in die Absorptionskolonne 11 zurückgeführt, wo sie erneut Sauer gas aufnehmen kann. Vor Eintritt in die Absorptionskolonne kann ein weiterer Wärmetauscher 44 vorgesehen sein, welcher die Waschflüssigkeit auf die erforderliche Zulauf temperatur abkühlt. Ebenso können Filter und andere (nicht dargestellte) Reinigungseinrichtungen vorgesehen sein, um die Waschflüssigkeit vor ihrem Eintritt in die Absorptionskolonne 11 zu reinigen.

Im Bereich der Leitungen 43,13 können auch (nicht dargestellte) Zuleitungen für frische Waschflüssigkeit vorgesehen sein, falls die erforderliche Zulaufmenge nicht allein durch regenerierte Waschflüssigkeit aufrechterhalten werden kann.

Die Menge an zulaufender Waschflüssigkeit kann durch die Leistung der Pumpen und durch (nicht dargestellte) Ventil- und Drosseleinrichtungen reguliert werden.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Versuchsbeispielen näher erläutert.

35

Beispiele:

Beispiel 1: Pilotanlage zur Reinigung von Erdgas

40 Eine Pilotanlage zur Erdgasreinigung, bestehend aus einer Absorptionskolonne und einer Strippkolonne zur Regenerierung der Waschflüssigkeit, wurde mit  $200 \text{ m}^3 / \text{h}$  (s.t.p.) Erdgas als Feedgas beschickt. Bei einem Druck von 6 MPa (60 bar abs.) und einer Temperatur von 40 °C enthielt das Feedgas die folgenden sauren Bestand-  
45 teile: 9,52 % (v/v)  $\text{H}_2\text{S}$ , 2,99 % (v/v)  $\text{CO}_2$  und 144 ppm<sub>v</sub>  $\text{CH}_3\text{SH}$ . Der Absorptionsbereich der Kolonne wurde von einer 9 m hohen, regellosen Schüttung aus 25 mm Füllkörpern (IMTP 25, Fa. Norton) ge-

## 15

bildet. Die Absorberkopftemperatur (d.h. die Temperatur der eingeleiteten, regenerierten Waschflüssigkeit) betrug 40 °C.

Das Gas wurde mit 0,875 m<sup>3</sup>/h einer Waschlösung behandelt, die folgende Zusammensetzung hatte: 38,1 Gew.-% MDEA, 3,5 Gew.-% Piperazin und 58,4 Gew.-% Wasser. Es wurde eine praktisch komplett regenerierte Waschflüssigkeit verwendet. Die Restbeladung der Waschflüssigkeit war geringer als 2 m<sup>3</sup> Sauer-gasse pro 1.000 kg Waschflüssigkeit.

10

Das am Kopf der Absorptionskolonne abgezogene Reingas enthielt 0 % CO<sub>2</sub>, 5,3 ppm<sub>v</sub> H<sub>2</sub>S, 26 ppm<sub>v</sub> CH<sub>3</sub>SH. Es konnten also 84,2 % des im Feedgas enthaltenen CH<sub>3</sub>SH entfernt werden.

## 15 Beispiel 2: Kommerzielle Anlage zur Reinigung von Erdgas

Eine kommerzielle Anlage zur Erdgasreinigung, bestehend aus einer Absorptionskolonne mit 20 Böden, einer Flash-Kolonne und einer Strippkolonne, wurde mit 53.625 m<sup>3</sup> /h (s.t.p.) Erdgas als Feedgas beschickt. Bei einem Druck von 5,77 MPa (57,7 bar abs.) und einer Temperatur von 30 °C enthielt das Feedgas die folgenden sauren Bestandteile: 11,92 % (v/v) H<sub>2</sub>S, 5,86 % (v/v) CO<sub>2</sub>, 37 ppm<sub>v</sub> CH<sub>3</sub>SH, 6,1 ppm<sub>v</sub> C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH und 3,3 ppm<sub>v</sub> C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>SH. Die Absorberkopftemperatur betrug 48 °C.

25

Das Gas wurde mit 180 m<sup>3</sup>/h einer Waschlösung behandelt, die folgende Zusammensetzung hatte: 33,5 Gew.-% MDEA, 6,5 Gew.-% Piperazin und 60,0 Gew.-% Wasser. Auch hier wurde eine praktisch komplett regenerierte Waschflüssigkeit verwendet. Die Restbeladung der Waschflüssigkeit betrug wieder weniger als 2 m<sup>3</sup> Sauer-gasse pro 1.000 kg Waschflüssigkeit.

Das Reingas enthielt 0,37 % CO<sub>2</sub>, 3,0 ppm<sub>v</sub> H<sub>2</sub>S, 2,5 ppm<sub>v</sub> CH<sub>3</sub>SH, 1,0 ppm<sub>v</sub> C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH und 1,0 ppm<sub>v</sub> C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>SH. Es wurden 94,4 % des im Feedgas enthaltenen CH<sub>3</sub>SH, 86,6 % des C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH und 75,6 % des C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>SH entfernt.

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Entfernen von Mercaptanen aus einem Mercaptane  
5 und weitere saure Gase, insbesondere CO<sub>2</sub> und/oder H<sub>2</sub>S, enthal-  
tenden Fluidstrom, wobei man  
den Fluidstrom in einer Absorptions- bzw. Extrak-  
tionszone mit einer Waschflüssigkeit in innigen Kontakt  
bringt, die wenigstens ein aliphatisches Alkanolamin mit 2 -  
10 12 C-Atomen enthält, wobei man der Absorptions- bzw. Extrak-  
tionszone soviel Waschflüssigkeit zuführt, daß zumindest CO<sub>2</sub>  
und H<sub>2</sub>S im wesentlichen vollständig aus dem Fluidstrom ent-  
fernt werden, und  
den weitgehend gereinigten Fluidstrom und die be-  
15 ladene Waschflüssigkeit voneinander trennt und aus der Ab-  
sorptions- bzw. Extraktionszone abführt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die  
Waschflüssigkeit bezogen auf die zu entfernenden sauren Gase  
20 einen Überschuß des aliphatischen Alkanolamins enthält.
3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß die Waschflüssigkeit 10 bis 70 Gew.-% des Alka-  
nolamins enthält.
- 25 4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß die Waschflüssigkeit maximal 5 Gew.-% eines  
physikalischen Lösungsmittels für Mercaptane enthält.
- 30 5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß man als Alkanolamin ein tertiäres Alkanolamin  
verwendet.
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man  
35 als tertiäres Alkanolamin Methyldiethanolamin verwendet.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß die Waschflüssigkeit außerdem 0 bis 20 Gew.-%  
eines primären oder sekundären Amins als Aktivator enthält,  
40 insbesondere eines primären oder sekundären Alkanolamins oder  
eines gesättigten 5- oder 6-gliedrigen N-Heterocyclus, der  
gegebenenfalls weitere Heteroatome, ausgewählt unter O und N,  
enthält.

## 17

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, der Aktivator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Monoethanolamin, Monomethylethanolamin, Diethanolamin, Piperazin, Methylpiperazin und Morpholin.

5

9. Verwendung von mindestens einem aliphatischen Alkanolamin mit 2 - 12 C-Atomen zum Entfernen von Mercaptanen aus mercaptanhaltigen Fluidströmen.

- 10 10. Verwendung eines Gemisches von mindestens einem aliphatischen Alkanolamin und mindestens einem als Aktivator dienenden, gesättigten 5- oder 6-gliedrigen N-Heterocyclus, der gegebenenfalls weitere Heteroatome, ausgewählt unter O und N, enthält, zum Entfernen von Mercaptanen aus mercaptanhaltigen Fluidströmen.

15

11. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkanolamin ein tertiäres Alkanolamin, vorzugsweise Methyldiethanolamin ist.

20

12. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Aktivator Piperazin oder Methylpiperazin ist.

- 25 13. Verwendung gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch zwischen 10 und 70 Gew.-% Methyldiethanolamin, zwischen 0,5 und 15 Gew.-% Piperazin und Wasser enthält.

30

35

40

45









# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/06749

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01D53/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D C01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 853 012 A (BATTEUX JACQUES ET AL) 1 August 1989 (1989-08-01) column 1, line 6 - line 10 column 2, line 3 - column 3, line 22 column 3, line 39 - line 48 column 6, line 4 - line 26 column 7, line 5 - line 37 ---	1, 3-9, 11
X	US 5 705 090 A (GARLAND PAUL ET AL) 6 January 1998 (1998-01-06) column 1, line 15 - line 18 column 1, line 50 - column 2, line 16 column 3, line 22 - column 4, line 3 column 4, line 37 - column 5, line 52 ---	1-3, 5-9, 11
X	DE 37 17 556 A (SNAM PROGETTI) 17 December 1987 (1987-12-17) claims 1-8 --- -/--	1, 3-11

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 December 2000

Date of mailing of the international search report

13/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cubas Alcaraz, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte. l. onal Application No

PCT/EP 00/06749

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 840 777 A (FAUCHER JOSEPH A) 20 June 1989 (1989-06-20) column 1, line 55 -column 2, line 58 ---	1-9
P,X	WO 00 00271 A (GROSSMANN CHRISTOPH ; BASF AG (DE); ASPRION NORBERT (DE); KOLASSA D) 6 January 2000 (2000-01-06) claims 1-15 ---	1,3-13
A	US 5 462 721 A (RUSSELL POUNDS) 31 October 1995 (1995-10-31) column 3, line 34 -column 4, line 18; claims 1-11 -----	1-13

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/06749

Pat nt document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4853012 A	01-08-1989	FR 2600554 A CA 1308234 A DE 3765233 D EP 0271556 A WO 8800085 A JP 1500094 T NO 880864 A, B,	31-12-1987 06-10-1992 31-10-1990 22-06-1988 14-01-1988 19-01-1989 08-03-1988
US 5705090 A	06-01-1998	US 5589149 A AT 179088 T AU 8132494 A CA 2176222 A DE 69418055 D DE 69418055 T EP 0728033 A ES 2132590 T HU 76515 A WO 9513128 A	31-12-1996 15-05-1999 29-05-1995 18-05-1995 27-05-1999 16-09-1999 28-08-1996 16-08-1999 29-09-1997 18-05-1995
DE 3717556 A	17-12-1987	IT 1191805 B GB 2191419 A, B JP 62292888 A NO 872369 A NZ 220366 A SE 8702301 A	23-03-1988 16-12-1987 19-12-1987 14-12-1987 26-07-1990 12-12-1987
US 4840777 A	20-06-1989	NONE	
WO 0000271 A	06-01-2000	DE 19828977 A AU 4776499 A	30-12-1999 17-01-2000
US 5462721 A	31-10-1995	AU 3370895 A CA 2196418 A WO 9605907 A US 5980845 A US 5688478 A	14-03-1996 29-02-1996 29-02-1996 09-11-1999 18-11-1997



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06749

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01D53/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01D C01G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 853 012 A (BATTEUX JACQUES ET AL) 1. August 1989 (1989-08-01) Spalte 1, Zeile 6 - Zeile 10 Spalte 2, Zeile 3 - Spalte 3, Zeile 22 Spalte 3, Zeile 39 - Zeile 48 Spalte 6, Zeile 4 - Zeile 26 Spalte 7, Zeile 5 - Zeile 37 ---	1, 3-9, 11
X	US 5 705 090 A (GARLAND PAUL ET AL) 6. Januar 1998 (1998-01-06) Spalte 1, Zeile 15 - Zeile 18 Spalte 1, Zeile 50 - Spalte 2, Zeile 16 Spalte 3, Zeile 22 - Spalte 4, Zeile 3 Spalte 4, Zeile 37 - Spalte 5, Zeile 52 ---	1-3, 5-9, 11
X	DE 37 17 556 A (SNAM PROGETTI) 17. Dezember 1987 (1987-12-17) Ansprüche 1-8 --- -/-	1, 3-11



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Dezember 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13/12/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2

NL - 2280 HV Rijswijk

Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,

Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cubas Alcaraz, J

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 840 777 A (FAUCHER JOSEPH A) 20. Juni 1989 (1989-06-20) Spalte 1, Zeile 55 -Spalte 2, Zeile 58 ---	1-9
P,X	WO 00 00271 A (GROSSMANN CHRISTOPH ;BASF AG (DE); ASPRION NORBERT (DE); KOLASSA D) 6. Januar 2000 (2000-01-06) Ansprüche 1-15 ---	1,3-13
A	US 5 462 721 A (RUSSELL POUNDS) 31. Oktober 1995 (1995-10-31) Spalte 3, Zeile 34 -Spalte 4, Zeile 18; Ansprüche 1-11 -----	1-13

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06749

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4853012 A	01-08-1989	FR 2600554 A	31-12-1987
		CA 1308234 A	06-10-1992
		DE 3765233 D	31-10-1990
		EP 0271556 A	22-06-1988
		WO 8800085 A	14-01-1988
		JP 1500094 T	19-01-1989
		NO 880864 A, B,	08-03-1988
US 5705090 A	06-01-1998	US 5589149 A	31-12-1996
		AT 179088 T	15-05-1999
		AU 8132494 A	29-05-1995
		CA 2176222 A	18-05-1995
		DE 69418055 D	27-05-1999
		DE 69418055 T	16-09-1999
		EP 0728033 A	28-08-1996
		ES 2132590 T	16-08-1999
		HU 76515 A	29-09-1997
		WO 9513128 A	18-05-1995
DE 3717556 A	17-12-1987	IT 1191805 B	23-03-1988
		GB 2191419 A, B	16-12-1987
		JP 62292888 A	19-12-1987
		NO 872369 A	14-12-1987
		NZ 220366 A	26-07-1990
		SE 8702301 A	12-12-1987
US 4840777 A	20-06-1989	KEINE	
WO 0000271 A	06-01-2000	DE 19828977 A	30-12-1999
		AU 4776499 A	17-01-2000
US 5462721 A	31-10-1995	AU 3370895 A	14-03-1996
		CA 2196418 A	29-02-1996
		WO 9605907 A	29-02-1996
		US 5980845 A	09-11-1999
		US 5688478 A	18-11-1997

